

CONCISE EXPLANATION

JP-A-2000-135862 (filed by Konica Corporation)

discloses a multicolor image-forming material which comprises an image-receiving sheet having an image-receiving layer, and three kinds (Y, M, C) of heat transfer sheets each comprising a support having a light-to-heat converting layer and an image-forming layer different in color, wherein image-recording is performed by superposing the image-forming layer in each heat transfer sheet and the image-receiving layer in the image-receiving sheet and irradiating with laser beams, to thereby transfer the area of the image-forming layer subjected to irradiation with laser beams to the image-receiving layer in the image-receiving sheet, and the contact angle with water of the black coloring layer measured 60 sec. after dripping of the droplet is from 38 to 62° (Table 1), however, the same patent does not disclose the contact angles with water of the image-forming layers of other colors and the image-receiving layer, accordingly, that the ratio of the reflection optical density (OD_r) of the image-forming layer to the layer thickness of the image-forming layer, $OD_r/\text{layer thickness}$ (μm unit) is 1.50 or more, and that the contact angle with water of the image-forming layer and the image-receiving layer is from 7.0 to 120.0° are not disclosed in the same patent at all.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-135862

(P2000-135862A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	S 2 H 1 1 1
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-351154	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成10年12月10日 (1998. 12. 10)	(72) 発明者	岸波 勝也 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-238654	(72) 発明者	仲島 厚志 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(32) 優先日	平成10年8月25日 (1998. 8. 25)	(72) 発明者	赤木 清 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	Fターム(参考)	2H111 HA05 HA14 HA23 HA35

(54) 【発明の名称】 光熱変換型ヒートモード記録材料及び該記録材料の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光熱変換層の塗布性が改善された光熱変換型ヒートモード記録材料を提供すること、又その記録材料を形成する方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に光熱変換物質を5～60重量%、及びフッ素系界面活性剤を0.01～10重量%含有する光熱変換層を有することを特徴とする光熱変換型ヒートモード記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に光熱変換物質を5～60重量%、及びフッ素系界面活性剤を0.01～10重量%含有する光熱変換層を有することを特徴とする光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項2】 上記フッ素系界面活性剤がノニオン系のパーフルオロカーボン基を有することを特徴とする請求項1記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項3】 上記光熱変換物質が近赤外光吸収色素であって、830nmにおける吸収が0.5～1.5であることを特徴とする請求項1又は2記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項4】 上記近赤外光吸収色素がカーボンブラックであることを特徴とする請求項3記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項5】 上記光熱変換層の塗布液の非極性成分の表面張力が28dyn/cm以下、又は極性成分の表面張力が3dyn/cm以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項6】 上記光熱変換層の塗布液の、光熱変換層の下層に対する接触角（塗布60秒後の測定値）が55°以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項7】 上記光熱変換層の塗布液の 10^{-5} (1/s)のずり速度のときの粘度が400cp以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項8】 色材層及びクッション層を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の光熱変換型ヒートモード記録材料。

【請求項9】 色材層、光熱変換層をこの順に塗設した支持体と、別途支持体上にクッション層を塗設したものを貼合後、剥離して色材層及び光熱変換層をクッション層塗設側の支持体に転写する光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法において、前記光熱変換層における光熱変換物質の含有率が5～60重量%であり、かつフッ素系界面活性剤の含有率が0.01～10重量%であることを特徴とする光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【請求項10】 上記フッ素系界面活性剤がノニオン系のパーフルオロカーボン基を有することを特徴とする請求項9記載の光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【請求項11】 上記光熱変換物質が近赤外光吸収色素であって、830nmにおける吸収が0.5～1.5であることを特徴とする請求項9又は10記載の光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【請求項12】 上記近赤外光吸収色素がカーボンブラックであることを特徴とする請求項11記載の光熱変換

型ヒートモード記録材料の形成方法。

【請求項13】 上記光熱変換層の塗布液の非極性成分の表面張力が28dyn/cm以下、又は極性成分の表面張力が3dyn/cm以下であることを特徴とする請求項9、10、11又は12記載の光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【請求項14】 上記光熱変換層の塗布液の、光熱変換層の下層に対する接触角（塗布60秒後の測定値）が55°以下であることを特徴とする請求項9、10、11、12又は13記載の光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【請求項15】 上記光熱変換層の塗布液の 10^{-5} (1/s)のずり速度のときの粘度が400cp以上であることを特徴とする請求項9、10、11、12、13又は14記載の光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光を熱に変換し、生じた熱によって熱転写可能な光熱変換型ヒートモード記録方法に使用する記録材料に関する。特に高精細及び／又はフルカラーの画像をデジタル・ドライ処理にて作製可能な光熱変換型ヒートモード記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱転写記録として熱溶解性色材層又は熱昇華性色素を含有する色材層を基材上に設けた熱転写記録材料と受像材料とを対向させ、サーマルヘッド、通電ヘッド等の電気信号により制御される熱源をインクシート側から圧着して、画像を転写記録する方法が知られている。熱転写記録は無騒音、メンテナンスフリー、低コスト、カラー化が容易、デジタル記録が可能などの特徴を有しており各種プリンター、レコーダー、ファクシミリ、コンピュータ端末等、多くの分野で利用されている。

【0003】 近年、医療、印刷分野等で解像度が高く、高速記録が可能で、画像処理の可能な所謂デジタル記録のできる記録方法が求められている。しかし従来のサーマルヘッド、通電ヘッドを熱源として使用する熱転写記録方法では、ヘッド発熱素子の寿命の点から高密度化することが難しい。

【0004】 これを解決するためにレーザーを熱源とする熱転写記録が特開昭49-15437号、同49-17743号、同57-87399号、同59-143659号にて提案されている。レーザーを熱源に用いる熱転写記録は、レーザースポットを絞ることによって解像度を高めることができる。しかし、レーザーで記録する場合、走査型記録を行うことが一般的であり、走査型記録は記録速度の面でマスク材を使用した一括露光や、ラインヘッドを使用した記録方法に比べ記録速度が遅くなるという欠点がある。記録速度を上げるためには、レー

ザーの走査速度を上げることが必要となる。レーザーの走査方法としてはポリゴンミラーやガルバノミラーとf θ レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う、いわゆる平面走査方法や、ドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする円筒走査等があるが、光学系のエネルギーロスが少なく高密度記録が可能な円筒走査がヒートモード記録には適している。この場合、ドラムの回転速度を上げることにより走査速度を上げることが容易である。

【0005】近來ヒートモードレーザー熱転写では光熱変換型記録材料にレーザー光で画像露光するヒートモードレーザー熱転写方式が提案されている。この方式では、レーザー光を数 μm 程度まで集光することが可能なため飛躍的な解像力のアップが可能となる。光熱変換型記録材料ではカラープルーフなどの分野ではインク層を有するが、このインク層が光熱変換物質を含有する場合とインク層が光熱変換物質を含まずにインク層とは別に光熱変換層を設ける場合とあるが、光熱変換層がインク層とは別にあるほうが、可視域に吸収を有する光熱変換剤を使用することができ、特にカラー画像を作製する場合には色再現上有利である。しかし上記光熱変換層は他層との性質の差から塗布性がやや問題となることがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は光熱変換層の塗布性が改善された光熱変換型ヒートモード記録材料を提供すること、又その記録材料を形成する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成された。

【0008】1. 支持体上に光熱変換物質を5～60重量%、及びフッ素系界面活性剤を0.01～10重量%含有する光熱変換層を有することを特徴とする光熱変換型ヒートモード記録材料。

【0009】上記1.の好ましい態様として以下のものを挙げる。

【0010】a) 上記フッ素系界面活性剤がノニオン系のパーフルオロカーボン基を有すること。

【0011】b) 上記光熱変換物質が近赤外光吸収色素であって、830nmにおける吸収が0.5～1.5であること。

【0012】c) 上記近赤外光吸収色素がカーボンブラックであること。

【0013】d) 上記光熱変換層の塗布液の非極性成分の表面張力が28dyne/cm以下、又は極性成分の表面張力が3dyne/cm以下であること。

【0014】e) 上記光熱変換層の塗布液の光熱変換層

の下層に対する接触角（塗布60秒後の測定値）が55°以下であること。

【0015】f) 上記光熱変換層の塗布液の 10^{-5} (1/s)のずり速度のときの粘度が400cp以上であること。

【0016】g) 色材層及びクッション層を有すること。

【0017】2. 色材層、光熱変換層をこの順に塗設した支持体と、別途支持体上にクッション層を塗設したものを貼合後、剥離して色材層及び光熱変換層をクッション層塗設側の支持体に転写する光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法において、前記光熱変換層における光熱変換物質の含有率が5～60重量%、かつフッ素系界面活性剤の含有率が0.01～10重量%であることを特徴とする光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法。

【0018】2.の好ましい態様として上記のa)乃至f)を挙げる。

【0019】本発明は上記の従来技術及び課題の如く光熱変換型ヒートモード記録材料における光熱変換層は塗布性に問題があるとの事情によりその改善が望まれていたところ、該光熱変換層へのフッ素系界面活性剤の添加が光熱変換層塗布液の物性を変え、塗布性が改良されると共に高画質なものを出力できるとの知見のもとなされたものである。即ち、フッ素系界面活性剤を添加すると光熱変換層塗布液の粘度はやや増加、表面張力は低下する傾向にあり、従って下層に対する接触角が低下するため光熱変換層塗布液を塗布する際に液のはじきなどが大幅に減少し、優れた塗布性が得られるというものである。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】〔1〕光熱変換型ヒートモード記録材料（請求項1乃至8）

（光熱変換層）本発明における支持体上に形成される光熱変換層は、光熱変換物質を5～60重量%、及びフッ素系界面活性剤を0.01～10重量%含有する。好ましくは10～40重量%、更に好ましくは15～30重量%である。

【0022】光熱変換層の光熱変換剤としては、従来公知のものをいずれも使用できる。本発明の好ましい態様では半導体レーザー光照射により発熱させるのが好ましく、そのためカラー画像を形成する場合は700～3000nmの波長帯に吸収極大を示し、好ましくは可視域での吸収が無いか小さく、700～1000nmの近赤外光域での光源の波長に対する吸収が少なくとも0.25以上であり、好ましくは0.5以上である近赤外光吸収剤が好ましい。本発明においては、上記光熱変換層中の光熱変換物質が近赤外光吸収色素であって、830nmにおける吸収が0.5～1.5であるものが最も好ましい。

【0023】近赤外光吸収剤としては、シアニン系、ポリメチン系、アズレニウム系、スクワリウム系、チオピリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系色素等の有機化合物、フタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系の有機金属錯体などが好適に用いられ、具体的には特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-97589号、同3-103476号記載の化合物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

又、カーボンブラック等も好ましい。

【0024】光熱変換層におけるバインダーとしては、ガラス転移点(T_g)が高く熱伝導率の高い樹脂、例えばゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエステル、ポリパラバン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等の一般的な耐熱性樹脂を使用することができる。

【0025】この光熱変換層の膜厚は0.1~3 μ mが好ましく、該光熱変換層における光熱変換剤の含有量は、通常画像記録に用いる光源の波長での吸光度が0.3~3.0になるように決めることができる。

【0026】光熱変換層としては、この他にも蒸着膜として形成することも可能であり、カーボンブラック、特開昭52-20842号に記載の金、銀、アルミニウム、クロム、ニッケル、アンチモン、テルル、ビスマス、セレン等のメタルブラックの蒸着層等を挙げることができる。尚、光熱変換剤はインク層の色材そのものでもよく、又上記のものに限定されず様々な物質が使用できる。

【0027】本発明においては、上記光熱変換層を形成する際、その塗布液の非極性成分の表面張力が28dyne/cm以下、又は極性成分の表面張力が3dyne/cm以下であることが好ましい。塗布液の非極性成分の表面張力又は極性成分の表面張力がこの範囲内であると、光熱変換層塗布液の塗布性が非常に良好であり、更に極性成分が0.5dyne/cm以下であると尚好ましい。

【0028】又本発明においては、上記光熱変換層を形成する際、その塗布液の、光熱変換層の下層に対する接触角(塗布60秒後の測定値)が5°以下であることが好ましい。ここで下層とは光熱変換層塗布時の光熱変換層が形成されるベースになる層である。

【0029】接触角が5°以下であると光熱変換層塗布液の塗布性が非常に良好に奏される範囲であり、特に50°以下であると特に好ましい。

【0030】更に本発明においては、上記光熱変換層の塗布液の10⁻⁵(1/s)のずり速度のときの粘度が400cp以上であることが好ましい。ずり速度が10⁻⁵(1/s)の場合における粘度が400cp以上であると、光熱変換層塗布液を容易に塗布することが出来る。

【0031】本発明に添加する界面活性剤としては、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を挙げることができる。中でもフッ素系界面活性剤が感度などの諸性能を落とさずに塗布性を改良でき最も好ましい。

【0032】上記両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミンオキシド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチル、イミダゾリニウムベタイン等がある。アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等がある。カチオン性界面活性剤としてはアルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン等がある。

【0033】ノニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等がある。

【0034】フッ素系界面活性剤としては、フルオロ脂肪族基を含むアクリレート、メタクリレート及び(ポリオキシアルキレン)アクリレート又は(ポリオキシアルキレン)メタクリレートの共重合体、特開昭62-170950号、特開昭62-226143号、米国特許第3,787,351号の各公報記載のものが挙げられる。例えばメガファックF-171, 173, 177、ディフェンサMCF300, 312, 313(大日本インキ化学工業(株)製)、モディパーF-100, 102, 110(日本油脂(株)製)等である。フッ素系界面活性の光熱変換層組成物中に占める割合は0.01~10重量%であり、好ましくは0.01~3重量%、更に好ましくは1%以下である。

【0035】本発明では、フッ素系界面活性剤はノニオン系のパーフルオロカーボン基を有することが好ましい。

【0036】以下にフッ素系界面活性剤の具体的例示化

7

化合物を挙げるが本発明はこれらに限定されない。

【0037】 F-1 $C_8F_{17}SO_3K$

F-2 $C_8F_{17}SO_3N(C_2H_5)_4$

F-3 $C_7F_{15}COONa$

8

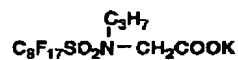
* F-4 $C_8F_{17}CH_2CH_2OSO_3Na$

【0038】

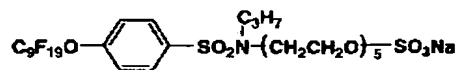
【化1】

*

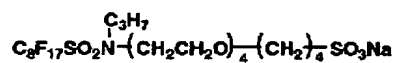
F-5



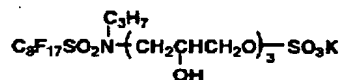
F-6



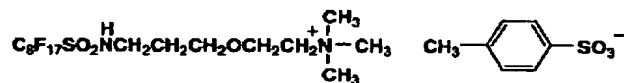
F-7



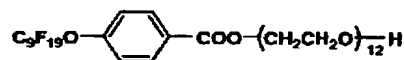
F-8



F-9



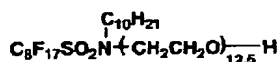
F-10



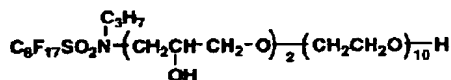
【0039】

【化2】

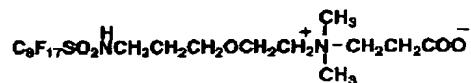
F-11



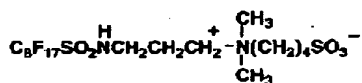
F-12



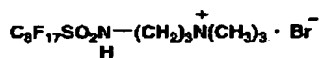
F-13



F-14



F-15



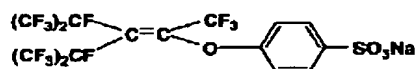
【0040】

【化3】

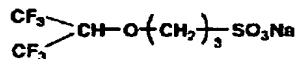
F-16



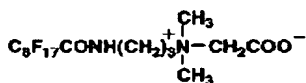
F-17



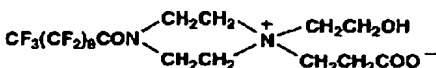
F-18



F-19



F-20



【0041】(色材層)色材層には、例えば無機顔料及び有機顔料などの顔料並びに染料を挙げることができる。無機顔料としては、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸

化鉄並びに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等が挙げられる。

【0042】有機顔料としては、アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料(例えば銅フタロシアニン)及びその誘導体、キナクリドン顔料などが挙げられる。又、有機染料としては、酸性染料、直接染料、分散染料、油性染料、含金属油性染料又は昇華性色素等が挙げられる。

10 【0043】形成した画像をカラーブルーフとして用いる場合には、色材として例えばリオノールブルーFG-7330、リオノールイエローNo. 1206、No. 1406G、リオノールレッド6BFG-4219X(いずれも東洋インキ社製)等の顔料を使用することができる。

【0044】色材層における色材の含有率は特に限定されないが、通常5~70重量%の範囲内にあり、好ましくは10~60重量%である。

20 【0045】色材層のバインダーとしては、熱溶解性物質、熱軟化性物質、熱可塑性樹脂を挙げることができる。熱溶解性物質は、通常、柳本MJP-2型を用いて測定した融点が40~150℃の範囲内にある固体又は半固体の物質である。具体的には、カルナバ蠟、木蠟、オウリキュリー蠟、エスパル蠟等の植物蠟；蜜蠟、昆虫蠟、セラック蠟、鯨蠟等の動物蠟；パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックス、酸ワックス等の石油蠟；並びにモンタン蠟、オゾケライト、セレシン等の鉱物蠟等のワックス類を挙げることができ、更にこれらのワックス類などの他に、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、ペヘン酸等の高級脂肪酸；パルミチルアルコール、ステアシルアルコール、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコール、エイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ミリシル等の高級脂肪酸エステル；アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アミドワックス等のアミド類；並びにステアリンアミン、ベヘニルアミン、パルミチルアミン等の高級アミン類などが挙げられる。

【0046】又、熱可塑性樹脂としては、エチレン系重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アイオノマー樹脂、石油系樹脂等の樹脂類；天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ジエン系コポリマー等のエラストマー類；エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、水添ロジン等のロジン誘導体；並びにフ

エノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂等の高分子化合物などを挙げることができる。

【0047】上記熱溶解性物質及び熱可塑性物質を適宜に選択することにより、所望の熱軟化点或いは熱溶解点を有する熱転写層を形成することができる。

【0048】(支持体) 支持体としては、寸法安定性が良く、画像形成の際の熱に耐えるものならば何でもよく、具体的には特開昭63-193886号2頁左下欄12~18行に記載のフィルム又はシートを使用することができ、又、レーザー光を記録材料側から照射して画像を形成するのであれば、記録材料の支持体は透明であることが望ましい。レーザー光を受像材料側から照射して画像を形成するのであれば、記録材料の支持体は透明である必要はない。支持体の好ましい膜厚は6~200 μ mであり、更に好ましくは25~100 μ mである。

【0049】又支持体と光熱変換層の間には露光時の記録材料と受像材料の密着性を高めるためにクッション層を有するか、もしくはクッション性のある支持体を用いるのが好ましい。しかし露光の際に変換された熱エネルギーにより十分クッション性を有する様な支持体は、支持体としては剛性が不十分であると共に滑り性の良くない材料が多く、記録装置内での自動搬送が難しい。搬送性を良くするために支持体の膜厚を厚くすることも考えられるが、十分クッション性を有するような支持体では、厚みを増すだけで搬送性を得るための剛性を得ることは困難である。そこで、真空密着による非接触式の密着では、記録材料は剛性を持つために剛性のある支持体を有し、かつクッション性を得るためにクッション性の中間層を有するのが好ましいことが明らかになった。

【0050】支持体上にクッション性を付与するには、低弾性率を有する材料或いはゴム弾性を有する材料を中間層に使用すればよい。具体的には、天然ゴム、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、弗素ゴム、ネオブレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリン、EPDM(エチレン・プロピレン・ジエンゴム)、ウレタンエラストマー等のエラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリブテン、耐衝撃性ABS樹脂、ポリウレタン、ABS樹脂、アセテート、セルロースアセテート、アミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ニトロセルロース、ポリスチレン、エポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル、耐衝撃性アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹

脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の内、弾性率の小さな樹脂が挙げられる。

【0051】クッション性の中間層として使用可能な形状記憶樹脂としては、ポリノルボルネンやポリブタジエンユニットとポリスチレンユニットとが複合化されたスチレン系ハイブリッドポリマー等を挙げることができる。

【0052】中間層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布法、ホットメルトによる押しラミネーション法、クッション性フィルムの貼合せ法などを適用できる。

【0053】中間層の膜厚は受像材料の表面に十分追従できるように5 μ m以上必要であり、更に好ましくは10 μ m以上である。しかしながら、露光時に発生する熱量は余り大きくないので、膜厚が厚すぎても露光時に昇温される部分は限定されており、50 μ m以上の中間層は必要ない。

【0054】光熱変換型ヒートモード記録(以下、ヒートモード記録とも言う)においては、露光時間を短くすることにより色材層から支持体側への熱伝導によるエネルギーロスが少なくなる。サーマルヘッドを使用し、支持体側からの熱伝導により色材層を加熱する通常の熱転写記録と比べ、ヒートモード記録では色材層以外に与えられる熱エネルギーは小さい。このため中間層は露光時に色材層で発生した熱エネルギーにより十分クッション性を有する必要があると考えられる。このため、中間層は露光時に色材層で発生した熱エネルギーにより十分クッション性を有する必要があると考えられる。この僅かな熱量によって弾性率の低下或いは熱軟化のために、中間層を形成する樹脂のT_gは80℃以下であることが好ましい。

【0055】ヒートモード記録用光源のエネルギーを無駄なく色材層に吸収させるために、支持体と中間層を通しての光源の波長に対する透過率は70%以上が好ましく、更に好ましくは80%以上がよい。このためには、透明性の良い支持体及び中間層を使用すると共に、支持体のBC面及び支持体と中間層の界面での反射を少なくする必要がある。

【0056】支持体と中間層の界面での反射を小さくする為の方法としては、中間層の屈折率を支持体のそれに対して0.1以上小さくすることにより、界面反射による光エネルギーのロスを大幅に少なくすることができる。

【0057】カラープルーフなどの分野では更に記録材料構成中に色材層を有し、画像情報に応じてレーザーで画像状に露光し、光熱変換して受像材料などに熱転写する。又印刷版などの分野ではレーザーで露光し光熱変換層で光熱変換して、光熱変換層に接している画像形成層

を相変化させ画像を形成する。

【0058】本発明の記録材料は、上記の各層の素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布法、ホットメルトによる押しラミネーション法、クッション性フィルム

の貼合せ法などを適用して形成することが出来る。その際、単一の支持体上に全層を順次塗布・形成しても良いし、別途支持体に塗設したものを貼り合わせ、剥離して形成してもよい。

【0059】(受像材料) 本発明に使用可能な受像材料は、前記記録材料から像様に剥離した色材層を受容して画像を形成するものが挙げられる。通常、受像材料は支持体と受像層とを有し、又支持体のみから形成されることもある。受像材料は熱により熔融した色材層が転写されるのであるから、適度の耐熱強度を有すると共に、画像が適正に形成されるよう寸法安定性に優れることが望ましい。

【0060】支持体の表面に形成する受像層は、バインダーと必要に応じて添加される各種添加剤やマット材からなる。又、場合によってはバインダーのみで形成される。受像性の良い受像層用バインダーとしては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン系接着剤、クロロブレン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤等の接着剤、天然ゴム、クロロブレンゴム系、ブチルゴム系、ポリアクリル酸エステル系、ニトリルゴム系、ポリサルファイド系、シリコンゴム系、ロジン系、塩化ビニル系、石油系樹脂及びアイオノマー樹脂などの粘着材、再生ゴム、SBR、ポリイソプレン、ポリビニルエーテル等を挙げることができる。

【0061】又、受像層上に形成された画像を、更に加熱及び／又は加圧により他の被記録媒体に再転写する場合は、受像層として極性の比較的小さい(SP値の小さい)樹脂が特に好ましい。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-塩化ビニル共重合体、ポリブタジエン樹脂、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル系樹脂、各種変性オレフィンなどである。

【0062】受像層の膜厚は通常、10~100 μ mであるが、クッション層を受像層として用いる場合はこの限りではない。クッション層としては記録材料で記載したクッション性

の中間層が利用できる。又、他の被記録媒体に再転写する場合の膜厚は30~50 μ mが好ましい。

【0063】受像材料の支持体としては、記録材料で説明したものと同様のものが使用できるが、厚みは25~300 μ mが好ましく、更に好ましくは50~200 μ mである。

【0064】その他、必要に応じて受像層下引層、バックコート層、帯電防止層などを設けることができる。

【0065】〔2〕光熱変換型ヒートモード記録材料の

形成方法(請求項9乃至15)

本発明における光熱変換型ヒートモード記録材料の形成方法としては、1) 色材層、光熱変換物質の含有率が5~60重量%であり、かつフッ素系界面活性剤の含有率が0.01~10重量%である光熱変換層をこの順に塗設した支持体と、別途支持体上にクッション層を塗設したものを貼合し、2) その後、先の支持体を剥離すると同時に色材層及び光熱変換層をクッション層塗設側の支持体に転写する方法が挙げられる。本発明の記録材料の形成方法は、別途支持体上にクッション層を塗設したものに貼合・転写・剥離の段階を経ることを特徴としているが、ここに挙げた支持体は上述した素材を好適に使用できる。

【0066】この記録材料の形成方法における好ましい態様としては、

a) 上記フッ素系界面活性剤がノニオン系のパーフルオロカーボン基を有すること、

b) 上記光熱変換物質が近赤外光吸収色素であって、830nmにおける吸収が0.5~1.5であること、

c) 上記近赤外光吸収色素がカーボンブラックであること、

d) 上記光熱変換層の塗布液の非極性成分の表面張力が28dyn/cm以下、又は極性成分の表面張力が3dyn/cm以下であること、

e) 上記光熱変換層の塗布液の光熱変換層の下層に対する接触角(塗布60秒後の測定値)が55°以下であること、

f) 上記光熱変換層の塗布液の10⁻⁵(1/s)のずり速度のときの粘度が400cp以上であること、が挙げられる。

【0067】尚、色材層、光熱変換層をこの順に塗設した支持体を本発明では仮支持体ともいう。

【0068】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、以下の部は重量部を示す。

【0069】実施例1(ヒートモード記録材料の作製) 厚さ38 μ mの透明PET(ポリエチレンテレフタレート:ダイヤホイルヘキスト社製T-100)を仮支持体として、色材層、光熱変換層を順次塗工する一方、厚さ100 μ mの透明PET(ポリエチレンテレフタレート:ダイヤホイルヘキスト社製T-100)を支持体とし、クッション層としてスチレンブタジエン(Kraton G1657:シェルジャパン製)を7 μ m厚で形成した後、仮支持体と貼合した。その後仮支持体を剥離して色材層、光熱変換層を支持体側に転写してマゼンタのヒートモード記録材料を作製した。

【0070】(色材層) 仮支持体の上に下記組成の塗工液を、ワイヤーバーにて塗布・乾燥した。乾燥膜厚0.5 μ m。

【0071】

色材層用塗工液

スチレンアクリル (三洋化成工業社製: ハイマーSBM-73F)

2. 71部

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (三井デュポンポリケミカル社製: EV-40Y)

2. 71部

マゼンタ顔料分散物 (御国色素社製)

0. 18部

フッ素系界面活性剤 (大日本インキ化学工業社製: メガファックF-178K NV=30)

0. 1部

MEK (メチルエチルケトン)

30. 23部

シクロヘキサノン

57. 12部

(光熱変換層) 色材層の上に下記組成の塗工液を、ワイヤーバーにて塗布・乾燥した。乾燥膜厚0. 8 μ m。 * 【0072】

光熱変換層用塗工液

ポリビニルアルコール (日本合成化学社製: GL-05 NV=100)

4. 82部

カーボンブラック分散液 (大日本インキ社製: SD-9020 NV=40)

5. 34部

パーフルオロアルキルエチレンオキシド (大日本インキ化学工業: メガファック F-142D NV=100)

0. 04部

蒸留水

71. 2部

IPA (イソプロピルアルコール)

18. 6部

同様に各色の顔料分散液を用いイエロー、シアン、ブラックについても作製し4色のヒートモード記録材料を作製した。

【0073】 (ヒートモード受像材料の作製) 記録材料と同じ100 μ m PET支持体上にクッション層、中間層、受像層を順次塗工した。【0074】 (クッション層) PET上に下記の塗工液を、ワイヤーバーにて塗布・乾燥した。乾燥膜厚35 μ m ※30

中間層用塗工液

エチルセルロース (ダウケミカル社製: STD10 (PREM))

6. 3部

IPA

84. 33部

MEK (メチルエチルケトン)

9. 37部

(受像層) 中間層上に下記組成の塗工液を、ワイヤーバーにて塗布・乾燥した。 ★ 【0077】

受像層用塗工液

アクリルラテックス (カネボウNSC社製: ヨドゾールA5805 NV=55%)

20. 19部

離型材 (住友化学社製: FP-150 NV=15%)

4. 07部

PMMA (綜研化学: MX40S-2 NV=25%)

1. 95部

純水

65. 02部

IPA

8. 78部

(ヒートモード記録) 得られた記録材料と受像材料とを用いてカラーデジジョン露光機TCP-1080C (コニカ社製) により830nmレーザー光、レーザーパワー100mWでヒートモード記録 (転写) を行った。

尚、光熱変換層塗布液の各物性、光熱変換層の塗布性、色材層と光熱変換層の転写性、露光性能評価を行った。 50

※m。 【0075】 クッション層用塗工液

アクリルラテックス (カネボウNSC社製: ヨドゾールAD105 NV=49%)

(中間層) クッション層上に下記組成の塗工液を、ワイヤーバーにて塗布・乾燥した。乾燥膜厚1 μ m。 【0076】

【0078】 表面張力

Wilhelmy法にてPHW (協和界面科学製) を用いて白金プレートで測定した。極性成分と非極性成分はYoung-Fowkesの式を用いて算出した。非極性成分が負の値の場合は補正した。

【0079】 接触角

ブラック色材層に対して液滴落下から60秒後に測定した値で示した。

【0080】粘度

振動粘度計CJPにて測定を行い、 10^{-5} (1/s)のときの粘度で示した。

【0081】(評価)

又、以下の項目について評価を行い、結果を下記表1に示した。

【0082】塗布性

・・・下層に対する光熱変換層の塗布性(1mmより大のはじき)が全くない

△・・・下層に対する光熱変換層の塗布性(1mmより大のはじき)が100m²中に3個以内である

×・・・下層に対する光熱変換層の塗布性(1mmより大のはじき)が100m²中に4個以上である。

【0083】転写性

色材層、光熱変換層の仮支持体から支持体への転写性を以下の基準で評価した。

【0084】・・・色材層、光熱変換層とも全て転写した

△・・・光熱変換層は転写したが色材層は1mmより大の転写不良が10m²中に2個以内である

×・・・光熱変換層は転写したが色材層は1mmより大の転写不良が10m²中に3個以上である。

【0085】ベタ感度及びアブレーションポイント

レーザー露光後、受像材料に転写された記録材料をラミネーターTP-80(コニカ(株)社製)で転写温度120℃、ラミネート圧力4kg/cm²で特菱アート紙(紙厚127.9g/m²)に転写してベタ感度及びアブレーションポイントの評価を行った。

【0086】実施例2～6

光熱変換層の界面活性剤を表1のように変更した以外は実施例1と同様に記録材料と受像材料を作製し評価を行った。

【0087】実施例7

光熱変換層塗工液を赤外吸収色素(IR-1)2.14部、ゴーセノールEG-304.82部、FT-2510.04部、純水74.4部、IPA18.6部に変えた他は実施例1と同様に記録材料と受像材料を作製し評価を行った。

【0088】実施例8,9(比較例)

光熱変換層の界面活性剤を表1の界面活性剤に変更した以外は実施例1と同様に記録材料と受像材料を作製し評価を行った。

【0089】実施例10(比較例)

光熱変換層に界面活性剤を添加しなかった以外は実施例1と同様に記録材料と受像材料を作製し評価を行った。

【0090】

【表1】

実施例	活性剤	表面張力 dyn/cm		接触角 (°)	粘度 cp	塗布性	転写性 rpm	感度 rpm	77°レーザ ポイント	備考
		極性成分	非極性成分							
1	N-ブチルアクリレート 1%	26.36	0	48	457	○	○	530	440	本発明
2	ブチルアクリレート+ブチルメタクリレート 1%	26.17	0	50	423	○	○	540	450	本発明
3	α-ブチルアクリレート 1%	26.78	0	45	502	○	○	540	440	本発明
4	N-ブチルアクリレート 2%	23.66	0	40	554	△	○	520	440	本発明
5	ブチルアクリレート+ブチルメタクリレート 2%	23.22	0	40	632	△	○	530	450	本発明
6	α-ブチルアクリレート 2%	23.34	0	38	712	△	○	530	430	本発明
7	N-ブチルアクリレート 1%	26.24	0	47	438	○	○	520	440	本発明
8	ブチルアクリレート+ブチルメタクリレート 1%	26.25	0	50	423	○	○	450	430	比較例
9	ブチルアクリレート+ブチルメタクリレート 1%	25.74	0	51	389	○	○	410	370	比較例
10	—	28.41	4.99	62	360	×	×	530	450	比較例

【0091】表1から明らかなように、本発明の光熱変換型ヒートモード記録材料は転写性が良好で、しかも光熱変換層の塗布性が改善されていることが分かる。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、光熱変換型ヒートモード記録材料の光熱変換層の塗布性が改善されるという顕著に優れた効果を奏する。